ÜBER
DAS SELENOPYRIN UND SEINE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

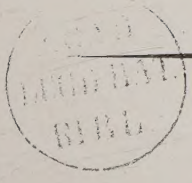
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

MAX STEIN

INGENIEUR-CHEMIKER

AUS MÄHRISCH-OSTRAU IN MÄHREN.



ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1902.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0002

Allgemeiner Teil.

Die grosse Ähnlichkeit, welche das Selen mit dem Schwefel, sowohl im chemischen als im physikalischen Sinne, besitzt, wie dies auch die Stellung beider Elemente im periodischen System bedingt, hat die Chemiker schon frühzeitig veranlasst, den organischen Schwefelverbindungen entsprechende Selenverbindungen darzustellen. Auch ihre Bildungsweisen gehen fast immer konform vor sich. Charakteristische Unterschiede gewahren wir in ihrem Verhalten gegen die Halogene und den Sauerstoff.

Das Selen, welches eine grössere Verwandtschaft zu den Halogenen besitzt als der Schwefel, behält dieselbe auch in seinen Verbindungen, so dass diese sich mit den Halogenen zu gut charakterisierten Salzen vereinigen, wie z. B. im Selenmethyldichlorid: $Se(CH_3)_2Cl_2$. Gegen Sauerstoff jedoch ist die Beständigkeit eine geringere, da dieser häufig einen Zerfall der Verbindung unter Abscheidung elementaren Selens hervorruft.

Die ersten Arbeiten über organische Selenverbindungen verdanken wir Wöhler. In Gemeinschaft mit Siemens[1] stellte er zuerst das Selenmercaptan aus Selenkalium und äthylschwefelsaurem Calcium dar. Dasselbe ist eine dem Mercaptan analoge, widrig riechende Flüssigkeit.

Im Vereine mit J. Dean[2] stellte Wöhler das Selenmethyl durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryum mit Selenkalium dar und beschrieb es als ein rötlich gelbes Öl, welches wasserunlöslich, intensiv übel-

[1] Ann. B. 61, 360.
[2] Ann. B. 97, 1.

riechend ist und mit blauer Flamme verbrennt. Quantitative Selenbestimmungen konnten damals nicht ausgeführt werden, da eine sichere analytische Methode zur Bestimmung dieses Elementes in organischen Verbindungen noch unbekannt war.

Einige Jahre vorher, im Jahre 1851, veröffentlichte William Crookes[1] seine Arbeit über die Selencyanide. Es gelang ihm durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Selen und 3 Teilen Ferrocyankalium, auf etwas umständlichem Wege, das Selencyankalium darzustellen, das er in nadelförmigen, zerfliesslichen, alkalisch reagierenden Krystallen erhielt, nach der Gleichung:

$$K_4 Fe Cy_6 + 4 Se = 4 K Se C N + Fe C_2 + N_2.$$

Eine grössere als Habilitationsschrift gedruckte Arbeit erschien im Jahre 1869 von R. Rathke[2] unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntnis des Selens.“ Dieser Forscher erhielt zum ersten Male Selenkohlenstoff beim Durchleiten von Tetrachlorkohlenstoff und Selenwasserstoff durch glühende Röhren, als eine stechend riechende Flüssigkeit; sie war jedoch noch verunreinigt und wurde nur in sehr geringen Mengen erhalten. Das Selen, welches sich mit seinen beiden Valenzen äusserst schwierig an ein Atom Kohlenstoff bindet, ist auch dieser Reaktion fast unzugänglich geblieben. Durch Vermischen von alkoholischem Kali mit Selenkohlenstoff stellte er — in gelben Nadeln krystallisiert — das selenxanthogensaure Kalium dar. Auch eine analytische Methode zur Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen schlug er vor, von deren Unzuverlässigkeit er jedoch selbst überzeugt ist.

Als Fortsetzung der Untersuchungen von Wöhler und Dean erschien eine Arbeit von C. Loring-Jackson[3] vom Jahre 1875. Dieser Chemiker überprüfte und ergänzte die Resultate seiner Vorgänger und beschrieb

[1] Ann. B. 78, 177.
[2] Ann. 152, S. 181.
[3] Ann. B. 179, 1.

eine Methode zur Darstellung von Benzylmono- und diselenid unter Anwendung von alkoholischer Natronlauge, fünffach Selenphosphor und Benzylchlorid unter Luftabschluss, deren Einwirkung auf einander glatt vor sich geht.

Fast um dieselbe Zeit erhielt F. v. Dechend[1] eine den Thiamiden entsprechende Selenverbindung durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol, der nach seinen Angaben die Formel $C_7H_7NSe : C_6H_5CSe.NH_2$ zukommt. Der Vollständigkeit halber führe ich hier noch zwei kleinere Arbeiten an. Die Erste ist von B. Proskauer[2] und behandelt die Darstellung der Methan- und Äthandiselensäure von der Formel $CH_2(SeO_2OH)_2$ resp. $C_2H_4(SeO_2OH)_2$. Die Zweite ist von Schulze und Ulrich[3] und enthält eine Darstellung von Selendiglycolsäure der Formel $Se(CH_2COOH)_2$ entsprechend, resp. deren Ammoniaksalz.

Pieverling[4] erhielt durch Einwirkung von Kalilauge auf äthylschwefelsaures Kalium und Selenkalium Diäthyldiselenid $= Se_2(C_2H_5)_2$; auch gelang ihm die Darstellung von Triäthylseleninjodid $= (C_2H_5)_3SeJ$, sowie der Austausch von Jod gegen Hydroxyl.

C. Paal[5] erhielt im Jahre 1885 durch Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Acetonylaceton einen ringförmig gebauten Körper, das Selenoxen, eine dem Thioxen entsprechende Selenverbindung, welches aufgefasst werden kann, als ein p-Xylol, in dem die Gruppe $-CH=CH-$ durch Selen ersetzt ist.

In einer im Jahre 1886 zur Veröffentlichung gelangten grösseren Arbeit von A. Verneuil[6] beschrieb dieser Forscher Selen enthaltende Verbindungen — Selenharn-

---

[1] Ber. B. 7, 1273.
[2] Ber. 7, 1281.
[3] Ber. 8, 773.
[4] Ann. 185, 331.
[5] Ber. 18, 2255.
[6] Ann. de chim. et de ph. 6me serie Tome IX, p. 289.

stoff, Selencyanalkalien, — welche namhafte Unterschiede aufweisen, gegenüber den bezüglichen Schwefelverbindungen. Die von ihm erhaltenen Resultate lassen sich — soweit sie für diese Arbeit von Interesse sind — nachfolgend zusammenfassen:

1) Eine wässerige Lösung von Cyanamid, mit Selenwasserstoff gesättigt, liefert Selenharnstoff, der in kurzer Zeit in Krystallen herausfällt. 2) Die Beständigkeit dieser Substanz ist geringer, als die des Schwefelharnstoffs, sie wird z. B. durch Kaliumpermanganat zerstört. 3) Die Derivate des Selenharnstoffs bilden leicht Doppelsalze mit Säuren und den Chloriden des Silbers und Quecksilbers im Gegensatze zu Schwefelharnstoff. 4) Die Selencyanalkalien liefern bei Einwirkung der Halogene eine komplizierte Selencyansäure, in der der Wasserstoff durch Selen ersetzt erscheint. Die Schwefelverbindungen geben Perselencyan.

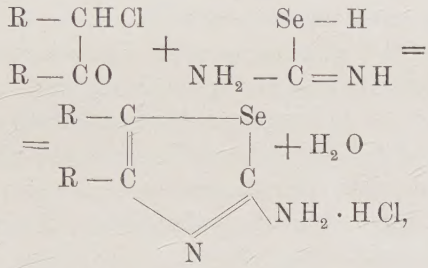
Diese Unterschiede finden ihre Erklärung nur dadurch, dass ein mit beiden Valenzen an einem Kohlenstoffatom gebundenes Selenatom nur locker sitzt und bei chemischen Eingriffen ein Zerfall des Moleküls unter Abscheidung von elementarem Selen bedingt wird. Ich werde auf diese Thatsache noch zurückkommen.

Im Jahre 1888 veröffentlichte C. Chabrié[1] eine Arbeit über die Einwirkung von Benzol auf Selentetrachlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Er erhielt ein Selendiphenyl, sowie ein Chlorid desselben, doch sind seine Arbeiten ziemlich ungenau.

Im folgenden Jahre sind es zwei deutsche Chemiker, die sich mit dem Aufbau organischer Selenverbindungen beschäftigen: G. Hofmann[2] und O. Hinsberg[3]. Der Erste brachte eine umfangreiche Arbeit über Selenazole, der Zweite zwei Arbeiten über Piaselenole. Nach Hof-

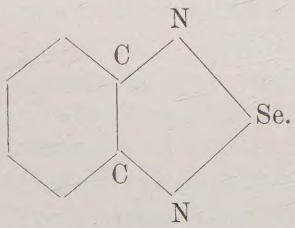
[1] Bull. de la Soc. chim. de Par. B. 51, 81.
[2] Ann. B. 250, 294.
[3] Ber. 22, 862 und 2895.

mann erhält man durch die Einwirkung von Selencyankalium auf Chloraceton in alkoholischer Lösung einen verharzten Körper, aus dem sich durch Ausäthern ein übelriechendes Öl, das Selencyanaceton isolieren lässt. Analog erhielt er aus Chloracetessigester und Bromacetophenon, Selencyanacetessigester und Selencyanacetophenon. Durch die Einwirkung von Halogenketonen auf Selenharnstoff entstanden glatt Amidoselenazole nach dem Schema:



indem der Harnstoff in seiner tautomeren Form in die Reaktion tritt. W. Michels[1] erhielt ein Methylselenazolin $CH_3 . C\begin{matrix}N\\Se\end{matrix}>C_2H_4$.

O. Hinsberg liess Selenigsäureanhydrid — SeO_2 — auf aromatische Diamine einwirken, wobei es sich herausstellte, dass m- und p-Diamine, sowie aliphatische Diamine nicht reagieren, sondern nur o-Diamine. Dadurch erhielt er sogenannte Piaselenole von der allgemeinen Formel:



Hier ist in Übereinstimmung mit dem Schwefel, das Selen im Stande, wie dies schon aus den Untersuchungen C. Paals hervorging, die Gruppe — CH=CH — in

[1] Ber. Bd. 25, 3048.

ringförmigen Gebilden zu ersetzen, ohne dass eine allzugrosse Änderung der Eigenschaften eintritt. Aus Toluylen- und Naphtylendiamin erhielt er das entsprechende Methylpiaselenol und Naphtopiaselenol. Im Verlaufe seiner Untersuchungen übertrug er dieselbe Reaktion noch auf o-Phenylendiamin, Äthoxyphenylendiamin und Triamidobenzol.

Durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Selencyankalium erhielt Hagelberg[1] das Trimethylenselencyanid, ein leicht erstarrendes Öl. Diese Arbeit erscheint somit als eine Fortsetzung resp. Erweiterung der früher beschriebenen Hofmann'schen Reaktion.

Das letzte Jahrzehnt des vergangenen Jahrhunderts endlich brachte uns einige interessante Arbeiten über organische Selenverbindungen, welche vornehmlich im chemischen Institute der Rostocker Universität ausgeführt wurden.

Zunächst veröffentlichte F. Krafft in Gemeinschaft mit seinen Schülern W. Vorster[2] und R. E. Lyons[3] zwei Arbeiten. Die Erste behandelt die Umwandlung von Diphenylsulfon in Diphenylsulfid und Diphenylselenid. Der zweite Körper, der uns hier vornehmlich interessiert, wurde durch Erhitzen von rothem Selen mit dem Sulfon durch mehrere Stunden und nachträglichem Destillieren als ein gelbrothes Öl erhalten. Die zweite Arbeit enthält die Übertragung der Reaktion auf Dinaphtylsulfon, welches ebenfalls glatt ein bei 298° C (12 mm Druck) siedendes Dinaphtylselenid ergab.

Im Jahre 1895 veröffentlichte Fr. Kunckell[4] die Resultate seiner Arbeit über die Einwirkung von Selenylchlorid — $SeOCl_2$ — auf Anisol und Phenetol. Er erhielt ein Dichlorselenanisol, sowie das Dichlorselenphenetol, welche sich auch in chlorfreie Produkte überführen liessen.

---

[1] Ber. 23, 1092.
[2] Ber. 26, 2813.
[3] Ber. 27, 1761.
[4] Ber. 28, 609.

Als Fortsetzung dieser Untersuchung erschien eine solche von A. Michaelis und Fr. Kunckell,[1] welche die Einwirkung von Selenylchlorid auf Naphtoläther, Phenol, Resorcin und Naphtol, ferner von Selentetrachlorid auf Acetophenon behandelt. In dieser Arbeit wird zum ersten Male auch eine durchaus korrekte Methode zur quantitativen Selenbestimmung in organischen Verbindungen mitgeteilt.

In jüngster Zeit endlich erschien eine Arbeit von Fr. Kunckell und R. Zimmermann,[2] über die Darstellung von Selenoacetophenon, Diselenoacetophenon, Selenopropio- und Selenobutyrophenon.

Ich verfolgte mit meiner Arbeit, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm, den Zweck, ein Antipyrinderivat darzustellen, in welchem der Sauerstoff desselben durch Selen ersetzt ist:

$$C_{11}H_{12}N_2O \longrightarrow C_{11}H_{12}N_2Se.$$

Nach Überwindung der mehr technischen Schwierigkeiten, wie sie im experimentellen Teile dieser Arbeit beschrieben werden, gelang der Austausch auf dem Umwege über das Antipyrinchlorid vollkommen. Es entstand nur noch die Frage, ob das Selenopyrin — so nenne ich den neuen Körper — entsprechend der Knorr'schen Antipyrinformel konstituiert ist.

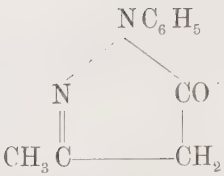
In dem von Knorr[3] veröffentlichten Aufsatze: „Synthetische Versuche mit dem Acetessigester" sagt er wörtlich auf Seite 149: „Der Sauerstoff ist im Phenylmethylpyrazolon vollkommen indifferent, er kann also nicht als Hydroxyl- oder Ketonsauerstoff, sondern nur in einer Form, ähnlich wie in den Säureamiden gebunden sein." Er betrachtete hiernach die Verbindung als 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon entsprechend der nachstehenden Formel:

---

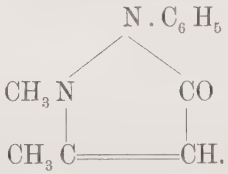
[1] Ber. 30, 2823.

[2] Ann. B. 314, 281.

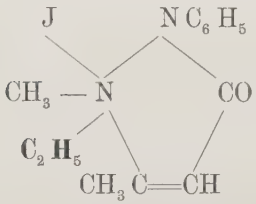
[3] Ann. 238, 140.

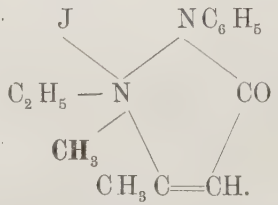


Das Antipyrin, welches er als 1-Phenyl-2-3-Methyl-5-Isopyrazolon ansprach und das durch Methylierung unter Druck des 1-, 3-, 5-Pyrazolons entstand, besass dann die Konstitution:



Das merkwürdige Verhalten des Antipyrins gegen Jodalkyle liess indes im weiteren Verlaufe der Untersuchungen die oben aufgestellte Formel desselben wieder als zweifelhaft erscheinen. Das Antipyrin giebt nämlich mit Jodalkylen leicht quaternäre Jodide und Knorr[1] konnte annehmen, dass das Jodäthylat desselben identisch sein müsse mit dem Jodmethylat seines Homoantipyrins, gemäss den Formeln:



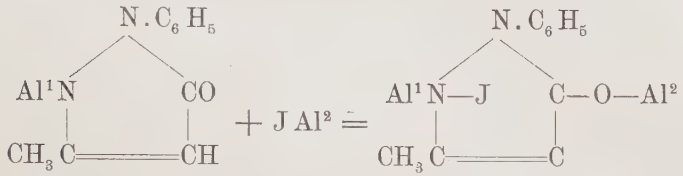


Diese Annahme hat sich aber als irrig erwiesen, denn diese beiden Verbindungen unterscheiden sich wesentlich durch ihre Krystallformen, sowie durch ihr Verhalten beim Schmelzen und bei Einwirkung von Alkalien.

Knorr konnte nun feststellen, dass das Antipyrin mit Jodalkylen nicht wahre Additionsprodukte liefere,

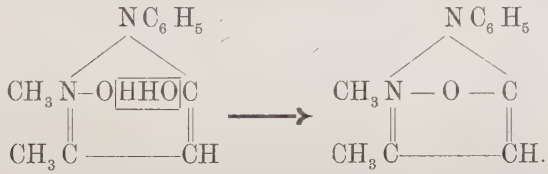
[1] Ann. 293, 1.

sondern Jodalkylate der Phenoläther des Pyrazolons, nach der Gleichung:

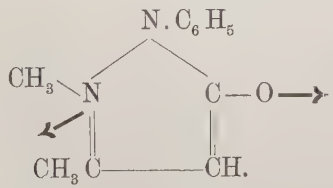


Er nannte dieselben Pseudojodalkylate.

Dieses Verhalten gegen Jodalkyle, welches für gewisse, von Knorr untersuchte Betaïne charakteristisch ist, führte ihn auf die Vermuthung, ob dem Antipyrin nicht etwa, wenn man es als ein inneres Anhydrid einer Phenolammoniumbase auffasse, nachstehende Formel gebühre:

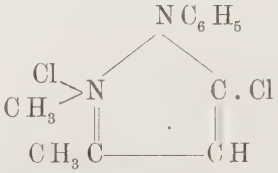


Eine vergleichende Untersuchung des Antipyrins mit dem Betaïn des o-Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxydes ergab, dass beide Körper ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen, und führte ihn endgiltig zur Verwerfung der „Phenolbetaïnformel“, sowie zu der Anschauung, dass das Antipyrin mit Jodalkylen in der Kälte reagiere wie eine ungesättigte Verbindung der Formel:

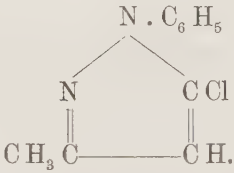


Diese Auffassung blieb nun längere Zeit widerspruchslos in Geltung, bis sie durch die jüngsten Forschungen von A. Michaelis und seinen Schülern neuerdings ins Wanken gerieth.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin, fanden A. Michaelis und Röhmer[1], dass dasselbe in zwei Reaktionsprodukte zerfalle, und zwar in ein festes, gut krystallisierendes und in ein farbloses Öl. Den ersten Körper erkannten Michaelis und Pasternack[2] als Antipyrinchlorid der Formel

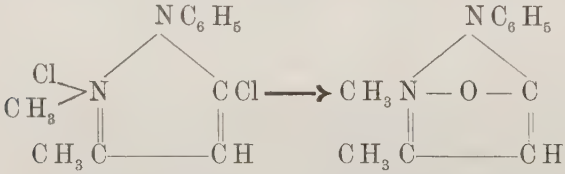


den zweiten, dessen Muttersubstanz, als Chlorpyrazol der Formel



entsprechend.

Das Antipyrinchlorid, welches auch aus Chlorpyrazol durch Anlagerung von Chlormethyl entsteht, konnte andererseits wieder durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Antipyrin rückgebildet werden. Diese Umwandlung ist nach der Knorr'schen Antipyrinformel nur schwierig, nach der Phenolbetaïnformel jedoch leicht erklärlich, wie es das folgende Schema deutlich erweist:



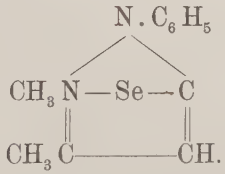
Diese Auffassung wird für das Selenopyrin noch dadurch wesentlich gestützt, dass die organischen Selen-

[1] Ber. 31, 2907.
[2] Ber. 32, 2398.

verbindungen nur dann sehr beständig sind, wenn das Selen mit seinen Valenzen nicht an ein, sondern an verschiedene Atome gebunden ist. Es ist ja bereits gesagt worden, dass der Verneuil'sche Selenharnstoff sowie der Rathke'sche Selenkohlenstoff ihre geringe Stabilität dem Umstande verdanken, dass das Selen mit beiden Affinitäten nur an dem einen Kohlenstoffatome sitzt. Das Selenopyrin hingegen ist sehr widerstandsfähig; es bildet bei der oxydierenden Behandlung ein sehr beständiges Oxyd und bei der Einwirkung der Halogene gut charakterisierte Verbindungen. Im Unterschiede zu Antipyrin gibt es jedoch mit Säuren keine Salze mehr. Auch ein in der 4-Stellung bromiertes Selenopyrin konnte nicht erhalten werden, da das Halogen Selen bevorzugt; im Antipyrin ist es gerade die vom Stickstoff entfernteste 4-Stellung, welche besonders gern aufgesucht wird.

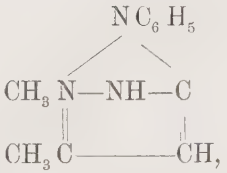
Die charakteristische Reaktion des Antipyrins, mit Eisenchlorid blutrote Färbung zu geben, bleibt beim Selenopyrin aus; diesem eigentümlich ist jedoch eine schon mit geringen Mengen schwefliger Säure — SO_2 — hervorzurufende gelbe Fällung.

Die vor kurzem veröffentlichten Arbeiten von A. Michaelis und H. Bindewaldt:[1] „Über das Thiopyrin", sowie von A. Michaelis und E. Gunkel:[2] „Über das Anilo- und Iminopyrin" ermöglichen uns nun, einen tieferen Blick in die Strukturverhältnisse dieser Körperklasse werfen zu können. Sie alle bestätigen wesentlich die Phenolbetaïnformel, welche auch dem Selenopyrin zu Grunde liegt:

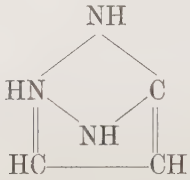


[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1902.
[2] Inaug.-Dissert. Rostock 1902.

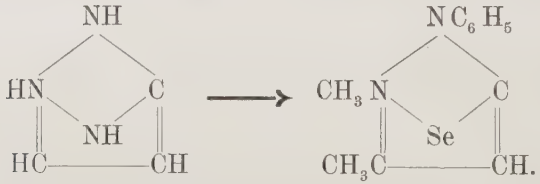
Von besonderem Interesse erscheint noch das Iminopyrin:



dessen Muttersubstanz



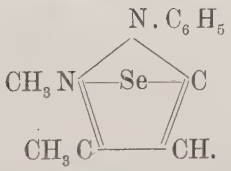
als eine Art Dipyrazol — sozusagen zwei in einander geschmiedete Fünfringe — betrachtet werden kann. Durch Ersatz der einen Brücken-Imidgruppe durch Selen kann man sich auch das Selenopyrin abgeleitet denken:



Experimenteller Teil.

Der Aufbau eines Derivates des Antipyrins durch Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs in der 5-Stellung durch Selen bot anfänglich einige Schwierigkeiten. Das zur Darstellung angewandte Selenkalium ist ein durch den Luftsauerstoff leicht zersetzlicher Körper, indem derselbe sehr leicht in Selen und Kalihydrat übergeht. Es gelang niemals durch Zusammenschmelzen von Selen mit Kalium oder Natrium bei Luftzutritt eine entsprechende Selenverbindung zu erhalten und auch in einer Wasserstoffatmosphäre bot die Bildung dieser Substanzen Schwierigkeiten. Erst auf dem Umwege über das Seleneisen, welches bei höheren Temperaturen durch Zusammenschmelzen von Eisen und Selen entsteht, war es möglich, eine Lösung reinen Selenkaliums zu erhalten, indem Selenwasserstoff entwickelt und dieser in Kalilauge geleitet wird.

Selenopyrin.

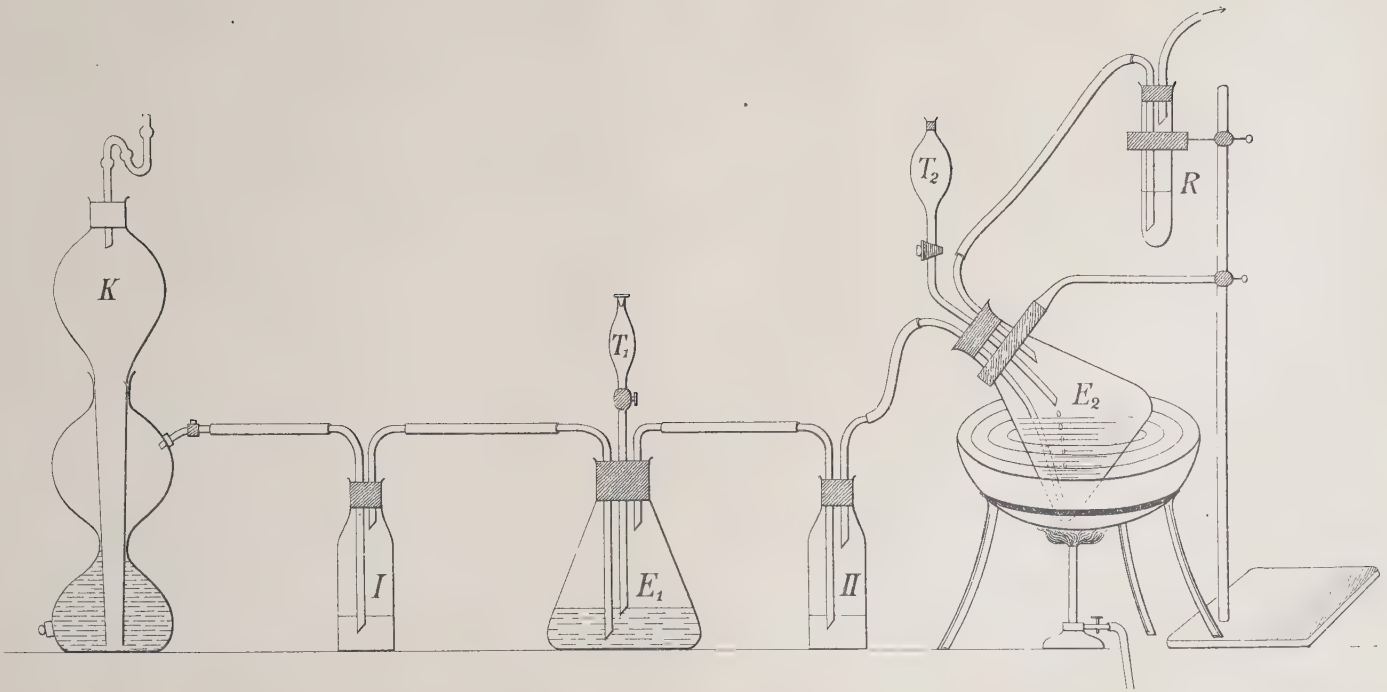


Dasselbe wurde erhalten durch Zusammenbringen von Antipyrinchlorid mit einer wässerigen Lösung von Selenkalium unter Erwärmen und kräftigem Umschütteln und, da unter Luftabschluss gearbeitet werden musste, in einer Wasserstoffatmosphäre. Es eignet sich hierzu am besten der

nebengezeichnete Apparat, mittels welchem man bei einiger Übung 90 bis 95 % der theoretischen Ausbeute erhalten kann. Das zur Bildung von Selenwasserstoff resp. Selenkalium verwendete Seleneisen wurde durch Zusammenschmelzen von Eisenfeile mit gepulvertem Selen im einseitig geschlossenen Glasrohr unter Anwendung eines Verbrennungsofen gewonnen. Das Antipyrinchlorid erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Antipyrin und Phosphoroxychlorid[1] im Verhältnis von 5:6 auf 150° C. am Rückflusskühler.

Ist der Apparat, wie die Figur zeigt, aufgebaut, so wird er folgendermassen beschickt: In E_1 kommt das zerriebene Seleneisen, in T_1 Salzsäure; der Kipp'sche Apparat ist als Wassertoffentwickler hergerichtet, I und II sind Waschflaschen mit Wasser. E_2 erhält verdünnte Kalilauge, T_2 eine wässerige Lösung des Antipyrinchlorids; in R giebt man noch verdünnte Kalilauge. Der Vorgang ist nun folgender: Der Apparat wird durch K mit Wasserstoff gefüllt, so dass sämmtliche Luft verdrängt ist; hierauf wird aus T_1 Salzsäure tropfenweise zufliessen gelassen, die Zersetzung beginnt sofort. Der entwickelte Selenwasserstoff geht durch II, wird hier von anhängender Säure befreit und gelangt nach E_2, wo er von der Kalilauge begierig absorbiert wird. Ist in E_1 keine Gasentwickelung mehr zu beobachten, wird das Wasserbad langsam angewärmt und tropfenweise Antipyrinchloridlösung unter fortwährendem Schütteln von E_2 zufliessen gelassen. Das bei der Bildung von Selenopyrin entstehende Selenwasserstoffgas wird durch R geleitet, wo es von der Kalilauge absorbiert wird. Der Kolbeninhalt von E_2 wird jetzt in eine geräumige Porzellanschale gegossen und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Nun wird mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösungen, behufs Krystallisation, stehen gelassen. Die Selenopyrinkrystalle sind

[1] Michaelis u. Pasternack s. Anm. S. 14.


K
I
T1
E1
II
T2
R
E2

hart, glänzend und hellgelb gefärbt. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, leicht auch in Chloroform, schwer in Toluol und Benzol, sehr schwer in Äther.

Die Gleichung, welche den oben geschilderten Prozess verdeutlicht, ist nachfolgende:

$$C_{11} H_{12} N_2 Cl_2 + 2 K Se H = 2 K Cl + \\ + C_{11} H_{12} N_2 Se + H_2 Se \text{ [1]}$$

Die durch zweimaliges Umkrystallisieren analysenrein zu erhaltende Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 168° C. Das Selenopyrin giebt die Antipyrinreaktion mit Eisenchlorid (blutrote Färbung) nicht. Fügt man dagegen, selbst zu einer sehr verdünnten Lösung, schwefelige Säure (auch in Gasform), so entsteht sofort eine gelbe Fällung im Unterschied zu Antipyrin.

Eine 1 %ige wässerige Lösung gab folgende, mehr oder weniger charakteristische Reaktionen:

1) Mit Platinchlorwasserstoffsäure sofort eine braungelbe Fällung.

2) Goldchlorwasserstoffsäure giebt einen roten Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Die Lösung wird allmählig gelb.

3) Mit Quecksilberchlorid erhält man sofort einen weissen Niederschlag.

4) Mit Ferrocyankalium unter Zusatz von Salzsäure erscheint sofort ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst; erhitzt man bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit wieder.

5) Eisenchlorid giebt erst beim Kochen eine Rotfärbung.

---

[1] Nach W. Ostwald: Grundlinien der anorganischen Chemie 1900 wirkt der Selenwasserstoff deshalb so heftig giftig, weil er sich in den Schleimhäuten der Luftwege zu Selen und Wasserstoff zersetzt. Die Folgen der Vergiftung sind Erstickungsanfälle, Brust- und Kopfschmerzen. Daher ist beim Arbeiten äusserste Vorsicht geboten.

6) Mit Pikrinsäure erhält man eine Trübung, die beim Erhitzen verschwindet.

7) Zinnchlorür giebt sofort einen dicken Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt und beim Erhitzen zu einem öligen Tropfen schmilzt.

8) Salpetrige Säure ruft eine schwach gelblich-grüne Färbung hervor.

9) Ferricyankalium gibt einen prachtvoll grünen Niederschlag, der sich beim Schütteln zusammenballt.

10) Mit Molybdänsaurem Ammoniak entsteht vorübergehend eine rote Färbung, die allmählich verblasst und zuletzt in Grün übergeht.

Die Verbrennung dieses, sowie der folgenden Körper wurde mit Kupferoxyd und Bleichromat durchgeführt. Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kupferoxyd und zwei vorgelegten Kupferspiralen verbrannt. Die Selenbestimmung geschah nach einer von A. Michaelis[1] ausgearbeiteten Methode.

1) 0,1718 g Substanz ergaben 0,3314 g CO_2
0,0768 g H_2O,

2) 0,1926 g Substanz ergaben 0,3696 CO_2
0,0864 H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
($C_{11}H_{12}N_2Se$)	ad 1)	ad 2)
C = 52,5 %	52,5 %	52,3 %
H = 4,7 %.	4,9 %.	4,9 %.

0,2234 g ergaben 21,8 ccm N bei 760,5 mm Druck 17 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,2 %.	11,3 %.

[1] Ber. 28, S. 609.

Zwei Selenbestimmungen ergaben nachstehende Resultate:

1) 0,2196 g Substanz ergaben 0,0701 Se
2) 0,2448 „ „ „ 0,0769 „

Berechnet:	Gefunden:	
	ad 1)	ad 2)
Se = 31,47 %	31,37 %	31,41 %

Salze des Selenopyrins.

Versuche, die salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure Lösung des Selenopyrins zur Krystallisation zu bringen, scheiterten stets. Auch starkes Abkühlen der Lösungen und mehrwöchentliches Stehen in der Winterkälte ergaben ein negatives Resultat. Dagegen konnten ein Platindoppelsalz, ein Quecksilberchloriddoppelsalz, sowie das ferrocyanwasserstoffsaure Salz abgeschieden werden, die im Nachfolgenden beschrieben sind.

Das Platindoppelsalz.

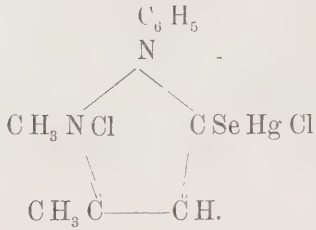
$(C_{11}\,H_{12}\,N_2\,Se\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$.

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Selenopyrins tropfenweise mit 10 %iger Platinchloridlösung, so fällt schon in der Kälte ein pulveriger, braungelber Niederschlag, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch häufiges Dekantieren und Waschen mit Wasser kann das anhängende Platinchlorid entfernt werden und die Substanz durch nachfolgendes Trocknen auf der Thonplatte und im Exsikkator analysenrein erhalten werden. Sie verliert auch bei längerem Erhitzen auf 105° C. nicht an Gewicht. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt sie bei 250° C. zu sintern.

Die Platinbestimmung ergab bei einer Substanzmenge von 0,2424 g nach dem Glühen 0,0517 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$[(C_{11}\,H_{12}\,N_2\,Se\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4]$	
Pt = 21,29 %	21,32 %

Das Quecksilberdoppelsalz.



Eine wässerige Lösung von Selenopyrin giebt, mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt, einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen zusammenballt und gut filtrieren lässt. Nach gutem Auswaschen mit heissem Wasser wird der Niederschlag auf dem Thonteller und im Exsikkator getrocknet. Die Substanz ist dann bereits analysenrein und löst sich in Salpetersäure; sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Salzsäure. Im Schmelzröhrchen erhitzt, sintert sie bei 240° C. Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde in die saure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet; hiebei fällt zunächst Quecksilberoxysulfid, das sich erst bei längerem Einleiten in schwarzes Quecksilbersulfid umsetzt. Es ergaben 0,2514 g des Doppelsalzes 0,0955 g Quecksilbersulfid.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{11}H_{12}N_2SeHgCl_2$)	
Hg = 38,3 %.	38,2 %.

Das Ferrocyanwasserstoffsaure Salz

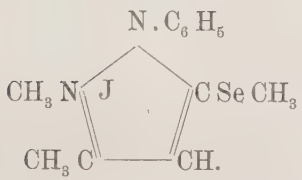
$(C_{11}H_{12}N_2Se)_2H_4Fe(CN)_6$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Ferrocyankalium zu saurer Selenopyrinlösung in Form eines prachtvoll gelbgefärbten Niederschlages, der sich in heissem Wasser vollständig löst. Versucht man die Lösung einzudampfen, so findet Zersetzung statt, indem intensiver Blausäuregeruch auftritt und die Flüssigkeit sich blaugrün färbt. Der kalt gefällte Niederschlag geht durchs Filter; um

ihn in einem filtrierbaren Zustand zu erhalten, überlässt man ihn sich selbst durch 24 Stunden. 0,3464 g Substanz ergaben 0,0371 g Fe_2O_3.

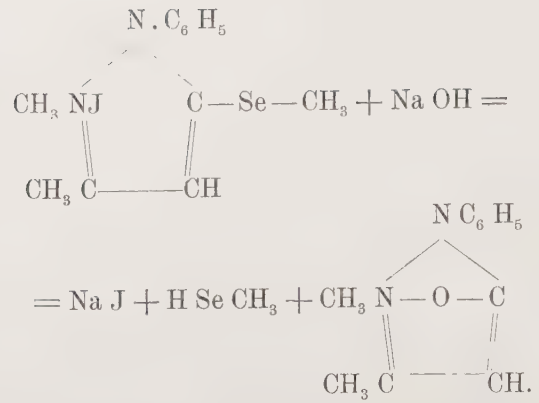
Berechnet:	Gefunden:
($C_{28}H_{28}N_{10}Se_2Fe$)	
Fe = 7,79 %	7,60 %

Das Jodmethylat.



Dieses entsteht schon in der Kälte, wenn man Jodmethyl mit gepulvertem Selenopyrin kurze Zeit schüttelt. Zur Darstellung grösserer Mengen wurden beide Substanzen im Einschmelzrohr vier Stunden lang auf 100 ° C. miteinander erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre, die beim Öffnen nur wenig Druck zeigt, ist der Rohrinhalt vollständig in eine gelbe bis braune Krystallmasse übergegangen. Dieselbe wird mit Äther in einen Destillationskolben gespült, der Äther und etwa überschüssiges Jodmethyl abgedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und aus der Lösung das Jodmethylat in schönen, blättrigen Krystallen durch trockenen Äther wieder ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Substanz in prachtvoll lichtgelben Nadeln, vollständig analysenrein.

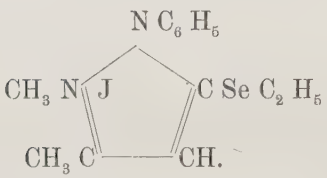
Das Jodmethylat löst sich in Wasser und Alkohol, es ist unlöslich in Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 197 ° C. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt es in Selenmercaptan, Jodnatrium und Antipyrin, wie es nachstehende Gleichung verdeutlicht:



Eine Jodbestimmung ergab für 0,2276 g Substanz 0,1352 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12} H_{15} N_2 Se J$	
$J = 32{,}2\ \%$.	32,1 %.

Das Jodäthylat.



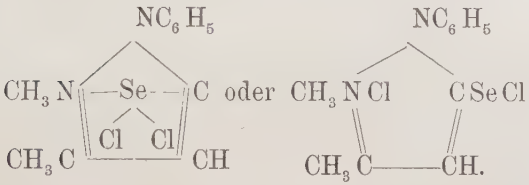
Das Jodäthylat ist ein in Drusen krystallisierender Körper, der in Wasser und Alkohol löslich ist und bei 152° C. schmilzt. Es entsteht ebenfalls, schon in der Kälte, wenn man pulverisiertes Selenopyrin mit Jodäthyl schüttelt. Vollständig ist die Umwandlung durch Erhitzen im Einschmelzrohr. Der Inhalt desselben, eine braune Masse, wird in einen Kolben gebracht und das überschüssige Jodäthyl verdampft. Es hinterbleibt ein Öl, das, mit Äther gewaschen, pulverig erstarrt und sich in warmen Alkohol löst. Zum Entfärben der dunklen Flüssigkeit wird etwas schweflige Säure zugesetzt, worauf

nach kurzer Zeit das Jodäthylat drusenförmig auskrystallisiert, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser analysenrein zu erhalten ist.

0,2102 g Substanz gaben bei der Jodbestimmung 0,1206 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{17}N_2SeJ$	
J = 31,2 %.	31,0 %.

Das Chlorid des Selenopyrins.



Diese Substanz wurde erhalten durch längeres Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung des Selenopyrins. Sie scheidet sich, wenn nicht zuviel Chloroform genommen wurde, in Form eines festen, pulverigen Niederschlages ab. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird die gelblichgrüne Substanz, die stark an der Luft raucht, in einem grossen Überschusse absoluten Alkohols gelöst. Beim allmäligen Verdunsten des Alkohols fällt das Chlorid in Form kleiner, gelb gefärbter Krystalle heraus, die durch Umkrystallisieren und Trocknen auf der Thonplatte und im Exsikkator analysenrein zu erhalten sind.

Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; sein Schmelzpunkt liegt bei 214° C. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich plötzlich unter Ausstossung roter, übelriechender Dämpfe.

Die Chlorbestimmung ergab:

Für 0,1892 g Substanz 0,1650 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{12}N_2SeCl_2$	
Cl = 22,0 %.	21,56 %.

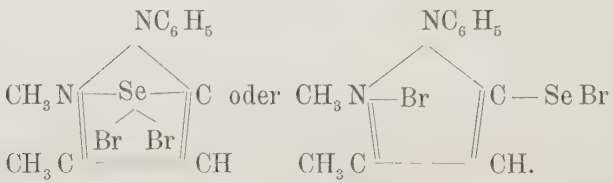
Das Platindoppelsalz des Chlorids.

Die alkoholische Lösung des Chlorids giebt, mit einer alkoholischen Lösung des Platinchlorids versetzt, einen gelben Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und mit absolutem Alkohol gründlich ausgewaschen, auf der Thonplatte und im Exsikkator getrocknet. Das Salz ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 201° C.

Die Platinbestimmung ergab für 0,1418 g Substanz 0,0260 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{11}H_{12}N_2SeCl_2HCl)_2PtCl_4$	
oder $(C_{11}H_{12}N_2SeCl_2)_2PtCl_4 + 2H_2O$	
Pt = 18,4 %	18,3 %.
oder Pt = 19,0 %.	

Das Dibromid des Selenopyrins.



Dieses konnte durch direkte Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Selenopyrin nicht erhalten werden. Dagegen wurde es auf zwei nachfolgend beschriebene Methoden dargestellt:

1) Versetzt man eine wässerige Lösung von Dichlor-Selenopyrin mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, so fällt schon in der Kälte ein beim Schütteln sich zusammenballender, orangerotgefärbter Niederschlag, der in überschüssigem Wasser löslich ist. Beim Konzentrieren der Lösung fällt er krystallinisch aus. Er ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 236° C. Die

Analysen ergaben die Abwesenheit von Chlor und die Gegenwart von zwei Bromatomen im Molekül.

2) Dampft man das später zu besprechende Tetrabromid des Selenopyrins wiederholt mit Wasser im Wasserbade ein, so geht es in das Dibromid über, welches ebenfalls einen Schmelzpunkt von 236 °C. zeigt und sich als identisch mit dem früher beschriebenen erwiesen hat. Zu erwähnen ist noch, dass sich das Dibromid in verdünntem Alkali löst, woraus es durch Salzsäure wieder fällbar ist.

ad 1) Die Brombestimmungen lieferten folgende Zahlen:

a) 0,2886 g Substanz — 0,2632 Br Ag,
b) 0,3124 g Substanz — 0,2846 Br Ag.

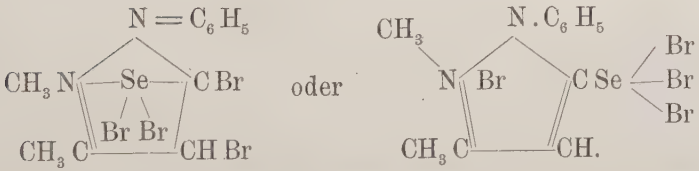
Berechnet:	Gefunden:	
$C_{11}H_{12}N_2SeBr$	a)	b)
Br = 38,9 %.	38,8 %.	38,7 %.

ad 2) Die Analysen ergaben:

a) 0,2438 g — 0,2213 g Ag Br,
b) 0,2742 g — 0,2500 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{11}H_{12}N_2SeBr$	a)	b)
Br = 38,9 %.	38,6 %.	38,8 %.

Das Tetrabromid.



Selenopyrin wird in alkoholfreiem Chloroform gelöst und Brom hinzugefügt. Durch Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes fällt ein feiner, in gelben, glänzenden Nadeln krystallisierender Niederschlag. Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit

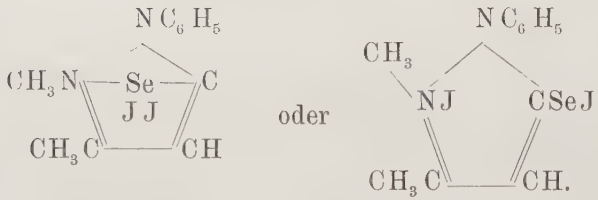
trockenem Äther gewaschen und im Exsikkator über geglühtem Natronkalk getrocknet. Dieses Bromid löst sich in Wasser, siedendem Alkohol und Chloroform. Am Kupferdrahte in die Flamme gehalten, tritt zunächst die grüne Flamme des Halogens, dann die blaue des Selens auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 139 °C. Bei wiederholtem Kochen und Eindampfen mit Wasser geht es glatt in das Dibromid über.

Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

0,3114 g Substanz — 0,4089 Ag Br,
0,2860 g Substanz — 0,3000 Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 56,0 %.	55,8 %.

Das Dijodid des Selenopyrins.

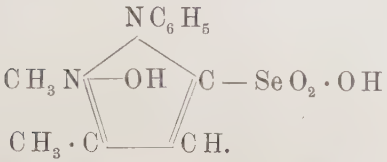


Dieser Körper konnte erhalten werden durch Einwirkung von Jodlösung auf eine wässerige Selenopyrinlösung. Am besten verläuft die Reaktion mit einer Jodkaliumlösung; die alkoholische oder Chloroformjodlösung liefert ein harziges, schwer zu reinigendes Jodid. Dasselbe fällt schon in der Kälte; nach dem Filtrieren wird mit Wasser gut gewaschen und auf der Thonplatte und im Exsikkator getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem es schwer löslich ist, kann es ganz rein erhalten werden. Das Jodid ist eine braun gefärbte Substanz, die in Eisessig schwer löslich, in Natronlauge löslich, in Alkohol, Chloroform und Äther unlöslich

ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 144° C. Die Jodbestimmung ergab für 0,2444 g Substanz 0,2302 g Ag. J.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{12}N_2SeJ_2$	50,8 %.
J = 50,3 %.	

Das Oxyd des Selenopyrins.



Diese Verbindung ensteht durch Oxydation des Selenopyrins in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit Chlor oder in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Im ersten Falle leitet man in die Lösung so lange gewaschenes Chlor ein, bis die sich anfänglich gelb färbende Flüssigkeit wieder wasserhell geworden ist. Nun wird im Wasserbade zur Trockene gedampft und der Rückstand in viel siedendem Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Oxyd in feinen, schneeweissen Nadeln heraus, welche von etwa anhängender Verunreinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren zu befreien sind. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat findet in schwach essigsaurer Lösung statt. Ein etwaiger Überschuss des Oxydationsmittels wird durch Kochen mit Alkohol zerstört. Die Flüssigkeit wird nun vom Braunstein befreit und stark eingeengt. Beim Erkalten fällt das Oxyd in weissen Nadeln, welche durch Umkrystallisieren analysenrein erhalten werden.

Das Oxyd ist löslich in Wasser und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol; es schmilzt bei 168° C., wobei es knapp oberhalb dieser Temperatur explosionsartig verpufft. Mit starker Salzsäure gekocht, oxydiert es diese zu Chlor nach folgenden Gleichungen:

$$C_{11}H_{12}N_2SeO_3 + 6\,HCl =$$
$$= C_{11}H_{12}N_2SeCl_2 + 2\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit Kupferoxyd und Bleichromat durchgeführt. Zur Absorption der Kohlensäure wurden statt des üblichen Kaliapparates zwei Natronkalkröhren benutzt, da infolge Überdruckes bei der, wie schon erwähnt, explosionsartigen Zersetzung des Oxyds die Kalilauge regelmässig herausgeschleudert wurde. Drei Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

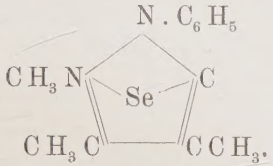
1) 0,1586 g Substanz — 0,2392 CO_2
— 0,0618 H_2O
2) 0,1240 „ „ — 0,1852 CO_2
— 0,0496 H_2O
3) 0,1370 „ „ — 0,2092 CO_2
— 0,0568 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{14}N_2SeO_3$	ad 1)
C = 41,6 %	C = 41,1 %
H = 4,4 %.	H = 4,27 %.
	ad 2)
	C = 41,3 %
	H = 4,43 %.
	ad 3)
	C = 41,6 %
	H = 4,6 %.

Bei der nach Dumas vorgenommenen N-Bestimmung ergaben 0,1242 g Substanz bei 16° C. 757 mm Druck ein Volumen von 10 ccm Gas.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,8 %.	9,3 %.

Das 4-Methylselenopyrin.



Dieser Körper, der das nächste Homologe des Selenopyrins darstellt, konnte nach der allgemeinen, früher schon für das Selenopyrin angegebenen Methode dadurch erhalten werden, indem man von einem, dem Antipyrinchlorid analog zusammengesetzten Körper ausging. Dieser wurde gefunden in dem von H. Voss[1] beschriebenen Jodmethylat des 1-Phenyl-3-4-Methyl-5-Chlorpyrazols. Im Unterschiede zum Selenopyrin musste hier mit warmen alkoholischen Lösungen gearbeitet werden, da sowohl das Jodmethylat, als auch das zu bildende Methylselenopyrin in Wasser schwer löslich sind. Die Ausführung der Reaktion in dem eingangs gezeichneten Apparate ist der dort geschilderten vollständig gleich. Zu erwähnen ist noch, dass die Ausbeuten hier geringer waren und höchstens 50 % betrugen.

Das Methylselenopyrin, welches in langen, dünnen, gelb gefärbten Nadeln krystallisiert, löst sich schwer in Wasser, leichter in warmen Weingeist, leicht in Chloroform und es ist unlöslich in Äther. Es schmilzt bei 172° C. Die wässerige Lösung zeigt neutrale Reaktion.

Die Analysen dieser Substanz ergaben folgende Resultate:

1) 0,2838 g gaben:

0,5647 g CO_2	entsprechend	0,1540 g C
0,1422 „ H_2O	„	0,0158 „ H

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12} H_{14} N_2 Se$	
C = 54,34 %	54,2 %
H = 5,28 %.	5,5 %.

[1] Inaug.-Dissert., Rostock 1900.

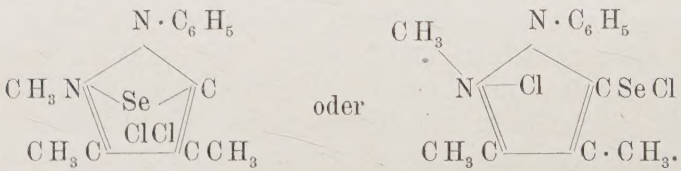
2) 0,2264 g Substanz wurden nach Dumas auf Stickstoff untersucht. Bei einer Temperatur von 19° C., einem Drucke von 758 mm wurden 20,4 ccm Gas erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,56 %	10,7 %.

3) Die Selenbestimmung nach A. Michaelis ergab für 0,2566 g Substanz 0,0762 g Se

Berechnet:	Gefunden:
Se = 29,81 %.	29,69 %.

Das Chlorid des Methylselenopyrins.



Die Chloroformlösung des Methylselenopyrins, mit Chlor gesättigt, giebt einen harten, krystallinischen Niederschlag von schwefelgelber Farbe. Dieser wird von der Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit Chloroform gewaschen und im Exsikkator über geglühtem Natronkalk getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol kann er analysenrein erhalten werden. Das Chlorid schmilzt bei 207—208° C., ist in Wasser leicht löslich, in Eisessig und Alkohol schwer löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab für 0,2474 g Substanz 0,2102 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12} H_{14} N_2 Se Cl_2$	
Cl = 21,13 %.	21,0 %.

Versuche zur Darstellung eines 4-Brom-Selenopyrins.

Dieser Körper konnte unter keinen Umständen luftbeständig erhalten werden. Als Ausgangsmaterial diente zu den Versuchen das von A. Michaelis und R. Pasternack[1] beschriebene 1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol. Durch Darstellung des Jodmethylates desselben, welches übrigens, da es auch in Alkohol schwer löslich ist, das Arbeiten erschwerte, war die Muttersubstanz für das 4-Brom-Selenopyrin gegeben. Doch scheiterten alle Versuche, die Reaktion mit Kaliumselenhydrat, wie früher angegeben, durchzuführen. Beim Zusammentreffen beider Substanzen fiel sofort, ohne dass eine Reaktion stattgefunden hätte, das gesammte Selen in Form eines roten, wolkigen Niederschlages. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten mit dem nachfolgend beschriebenen

Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol.

Dasselbe wird erhalten, wenn man eine Weingeistlösung des Jodmethylats mit einem Überschusse von Silberchlorid versetzt. Der Austausch von Chlor gegen Jod geht, wie aus dem Farbenumschlag von weiss in gelb ersichtlich wird, sofort vor sich. Nun wird aufgekocht, filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand löst sich in warmem Alkohol. Nach dem Erkalten der Lösung wird trockener Äther hinzugefügt, wobei das Chlormethylat wieder herausfällt. Dasselbe ist in warmen Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther und schmilzt bei 204° C. 0,1568 g Substanz gaben 0,0691 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11} H_{11} N_2 Cl_2 Br$	
$Cl_1 = 11{,}02$ %	10,9 %

[1] Ber. 32, S. 2407.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Grossh. Mecklenb. Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Aug. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Michaelis für die freundliche Überlassung des Themas und das dem Fortgange der Arbeit jeder Zeit gewidmete grosse Interesse, sowie die mannigfachen, wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank abzustatten.